

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-296007

(43) 公開日 平成9年(1997)11月18日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 2/40	MCU		C 0 8 F 2/40	MCU
C 0 7 B 63/04		7419 -4H	C 0 7 B 63/04	
C 0 7 C 381/12		7106 -4H	C 0 7 C 381/12	
391/00		7106 -4H	391/00	
// C 0 7 C 43/164		7419 -4H	43/164	
審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 6 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平8-131431

(22) 出願日 平成8年(1996)4月26日

(71) 出願人 000110077

東レ・ダウコーニング・シリコン株式会
社

東京都千代田区丸の内一丁目1番3号

(72) 発明者 大川 直

千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウ
コーニング・シリコン株式会社研究開発
本部内

(72) 発明者 三上 隆三

千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウ
コーニング・シリコン株式会社研究開発
本部内

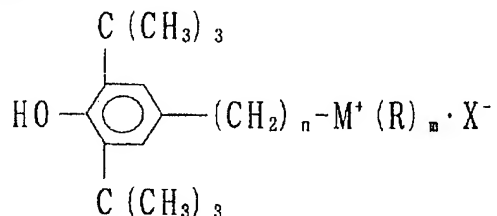
(54) 【発明の名称】 アクリル官能性シランの重合禁止剤

(57) 【要約】

【課題】 アクリル官能性シランの重合を抑制し得る重
合禁止剤を提供する。【解決手段】 下記式(1)で表される化合物からなるこ
とを特徴とする、アクリル官能性シランの重合禁止剤。

式(1)

【化1】



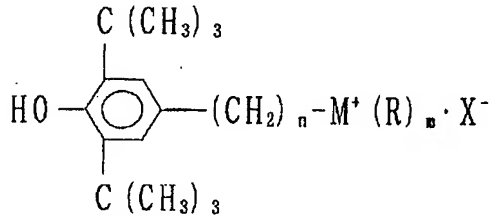
(式中、nは0または1であり、MはN、P、As、S
b、O、S、Se、SnおよびIから選ばれる原子であ
り、Rは1価炭化水素基または水素原子であり、mは
1、2または3であり、Xは有機酸または無機酸の共役
塩基である。)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記式(1)で表される化合物からなることを特徴とする、アクリル官能性シランの重合禁止剤。

式(1)

【化1】

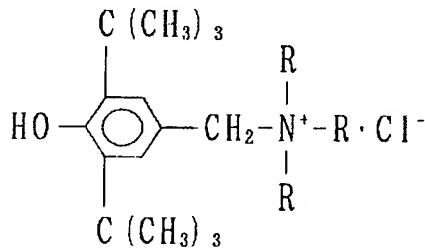


(式中、nは0または1であり、MはN、P、As、Sb、O、S、Se、SnおよびIから選ばれる原子であり、Rは1価炭化水素基または水素原子であり、mは1、2または3であり、Xは有機酸または無機酸の共役塩基である。)

【請求項2】 下記式(2)で表される化合物である請求項1記載のアクリル官能性シランの重合禁止剤。

式(2)

【化2】

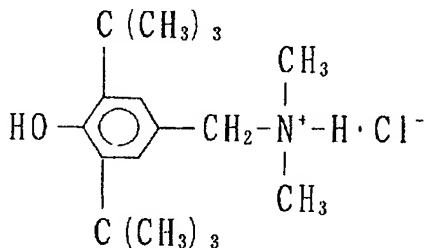


(式中、Rは1価炭化水素基または水素原子である。)

【請求項3】 下記式(3)で表される化合物である請求項2記載のアクリル官能性シランの重合禁止剤。

式(3)

【化3】



【請求項4】 アクリル官能性シランが3-メタクリロキシプロピルジメチルクロロシランである請求項1記載の重合禁止剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はアクリル官能性シランの重合禁止剤に関し、詳しくは、アクリル官能性シランの重合を抑制し得る重合禁止剤に関する。

【0002】

【従来の技術】 アクリロキシ基含有シラン、メタクリロキシ基含有シラン等のアクリル官能性シランは、メタクリル酸メチルやスチレンのようなラジカル重合性モノマーと反応し易くこれらのモノマーから誘導される共重合体の始発原料あるいはこれらのモノマーから得られるポリマーの改質剤として使用されている。かかるアクリル官能性シランは、脂肪族不飽和結合含有アルコールもしくはフェノールのアクリル酸エステル、または脂肪族不飽和結合含有アルコールもしくはフェノールのメタクリル酸エステルと、ケイ素原子結合水素原子含有ハロゲノシランとを付加反応させ、しかる後に、得られた混合物から目的とするアクリル官能性シランを蒸留精製して単離することにより製造されている(例えば、特開平5-301881号公報参照)。しかし、この付加反応および蒸留精製による単離は極めて難しかった。即ち、この種の化合物は、熱により重合し易く、付加反応段階および蒸留精製段階で高重合度化するので、純度の高いアクリル官能性シランを高収率で得ることは困難であった。そのため、これらの方法においては、反応温度を熱重合が進行しない温度条件下に保ちながら付加反応を行うことが必要とされていた。しかし、この種の温度コントロールは非常に難しく、しばしば反応生成物は高重合度化してゲル状物になる等の問題点があった。

【0003】 また、これらの反応系にヒンダードフェノール系化合物、アミン系化合物、キノン系化合物を添加しておき、アクリル官能性シランが高重合度化してゲル化するのを防止する方法も提案されている。例えば、特開平7-25907号公報においては、γ-メタクリロキシプロピルトリクロロシランとメタノールから合成されたγ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシランを主成分とする粗製混合物に、2,6-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシメチルフェノールを添加すれば、熱安定性が著しく向上することが記載されている。しかしながら、このものは脂肪族不飽和結合含有アルコールもしくはフェノールのアクリル酸エステルまたは脂肪族不飽和結合含有アルコールもしくはフェノールのメタクリル酸エステルと、ケイ素原子結合水素原子含有ハロゲノシランとの付加反応時におけるゲル化を完全に抑制するのは困難であった。また、特開平5-186478号公報においては、N,N-ジアルキルアミノメチレンフェノールを重合禁止剤として使用する方法が提案されている。このものはアクリル官能性シランとハロゲノシランの重合を抑制するにはかなり効果があるが、これらのシラン類を前述の付加反応によって製造する際、付加反応触媒である白金系触媒の触媒毒となり、反応を完結させるために多量の白金系触媒の使用が必要になるという問題点があった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明者らは上記のよ

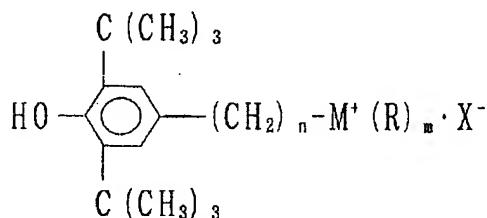
うな従来技術の問題点を解決するために鋭意研究した結果、本発明に到達した。即ち、本発明の目的はアクリル官能性シランの合成、精製および貯蔵中において、アクリル官能性シランの重合を抑制することのできる新規な重合禁止剤を提供することにある。

【0005】

【課題の解決手段】上記目的は、下記式(1)で表される化合物からなることを特徴とする、アクリル官能性シランの重合禁止剤によって達成される。

式(1)

【化4】



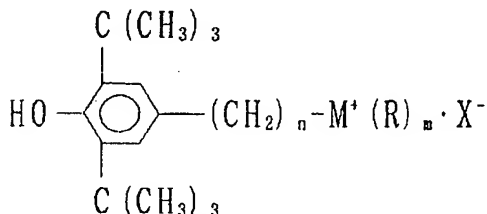
(式中、nは0または1であり、MはN, P, As, Sb, O, S, Se, SnおよびIから選ばれる原子であり、Rは1価炭化水素基または水素原子であり、mは1, 2または3であり、Xは有機酸または無機酸の共役塩基である。)

【0006】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の重合禁止剤は、下記式(1)で表される化合物である。

式(1)

【化5】



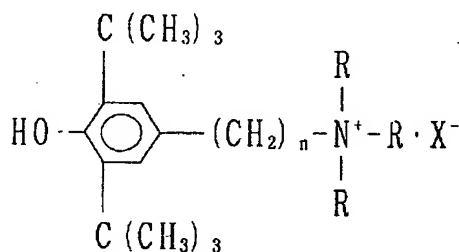
(式中、nは0または1であり、MはN, P, As, Sb, O, S, Se, SnおよびIから選ばれる原子であり、Rは1価炭化水素基または水素原子であり、mは1, 2または3であり、Xは有機酸または無機酸の共役塩基である。)

この化合物は、上式中、Rは、メチル基、エチル基、プロピル基等のアルキル基；ビニル基、アリル基、ブテニル基等のアルケニル基；フェニル基、トリル基、キシリル基等のアリール基；フェネチル基、ジフェニルメチル基等のアラルキル基で例示される1価炭化水素基または水素原子であり、これらの中でも、メチル基および水素原子が好ましい。MはN, P, As, Sb, O, S, Se, SnおよびIから選ばれる原子である。mは1, 2または3であるが、MがN, P, As, Sbであるとき

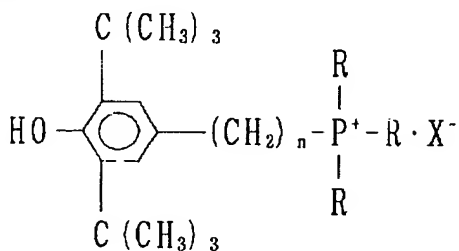
はmは3であり、MがO, S, Se, Snであるときはmは2であり、MがIのときはmは1である。Xは有機酸または無機酸の共役塩基であり、塩化水素、臭化水素等のハロゲン化水素の共役塩基であるハライドイオン；酢酸、プロピオン酸、アクリル酸等のカルボン酸の共役塩基；さらには硫酸、スルホン酸、リン酸の共役塩基が例示される。

【0007】かかる化合物としては、下記化学構造を有する化合物が例示される。尚、下記化学構造中、RおよびXは前記と同じである。

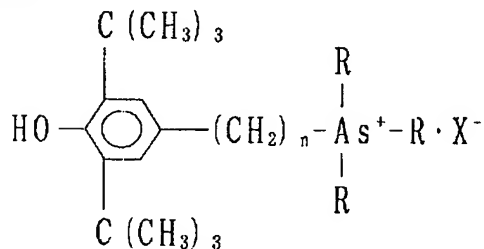
【化6】



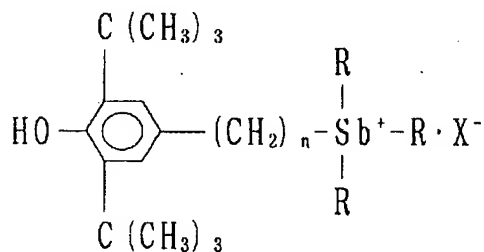
【化7】



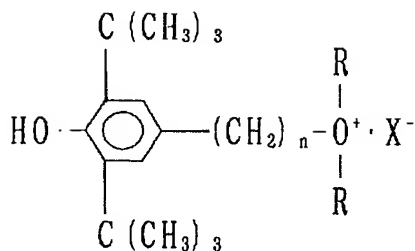
【化8】



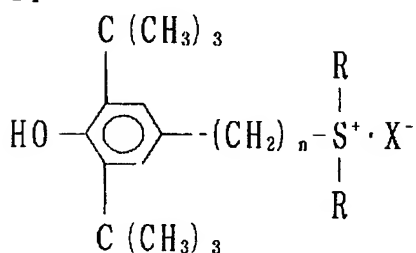
【化9】



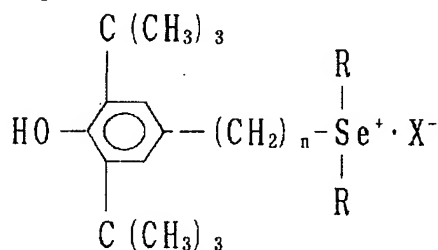
【化10】



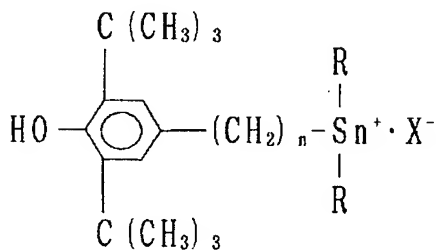
【化11】



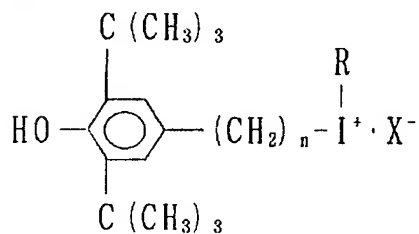
【化12】



【化13】

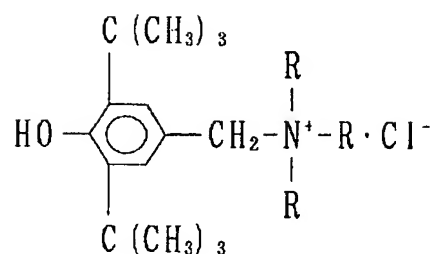


【化14】

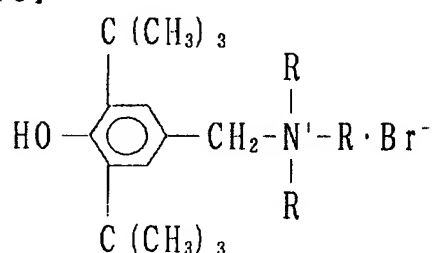


【0008】本発明の重合禁止剤は上記のような化学構造を有するものであるが、これらの中でも、下記のような化学構造を有する化合物が好ましい。尚、これらの式中、Rは上記と同様な1価炭化水素基および水素原子である。

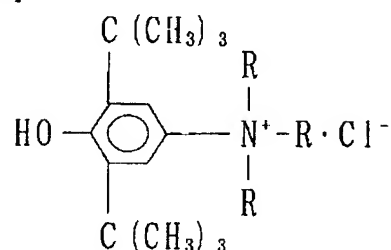
【化15】



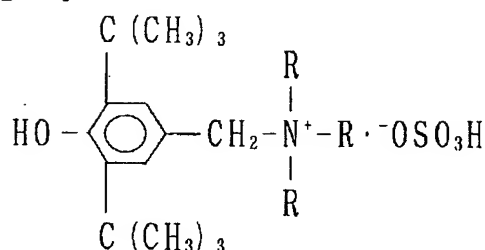
【化16】



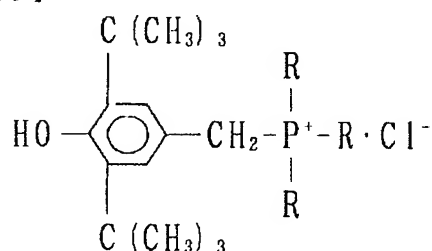
【化17】



【化18】



【化19】



本発明の重合禁止剤は対応する非置換または置換フェノール基含有ルイス塩基と有機酸、無機酸または有機ハロゲン化物を反応させる公知の製造方法により容易に合成できる。

【0009】本発明の重合禁止剤を適用するアクリル官能性シランとしては、3-メタクリロキシプロピルジメ

チルククロシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジクロシラン、3-メタクリロキシプロピルトリクロシラン等のメタクリロキシ基含有シラン；3-アクリロキシプロピルジメチルククロシラン、3-アクリロキシプロピルメチルジクロシラン、3-アクリロキシプロピルトリクロシラン等のアクリロキシ基含有シランが挙げられる。

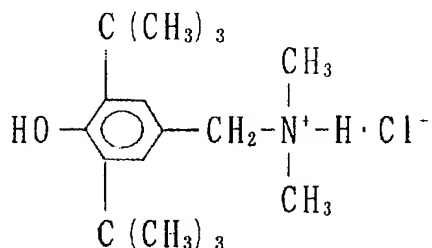
【0010】

【実施例】以下、本発明を実施例にて説明する。

【0011】

【合成例1】2,6-ジ-tert-ブチル-4-ジメチルアミノメチルフェノール1グラム（3.8ミリモル）、トリメチルシラノール0.76グラム（8.4ミリモル）、トルエン30ミリリットルを混合して透明な溶液を得た。攪拌しながらこの溶液にトリメチルククロシラン0.46グラム（4.2ミリモル）を滴下すると白色の沈澱物が生成した。室温で30分間攪拌した後、生成した白色沈澱物を濾別した。得られた白色沈澱物をトルエンで洗浄後、80℃で1時間真空乾燥した。白色沈澱物0.7グラムが得られた。この白色沈澱物を核磁気共鳴分析（NMR）および赤外吸光分析（IR）により分析したところ、このものは、下記化学構造を有する化合物であり、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニルメチルジメチルアンモニウムクロリドであることが判明した。

【化20】



【0012】

【実施例1】30ミリリットルの蓋付きガラス瓶中に3-メタクリロキシプロピルジメチルククロシラン10グラム、ジメチルククロシラン0.5グラムおよび合成例1で得られた3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニルメチルジメチルアンモニウムクロリド0.038グラム（0.127ミリモル）を投入して混合した。次いで、塩化白金酸と1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体の錯体からなる白金系触媒（白金金属量が3-メタクリロキシプロピルジメチルククロシランに対して10ppmとなる量）を投入して、十分に窒素置換した後、蓋を閉めて密封した。ここで、ジメチルククロシランと白金系触媒は、本発明者が先に特開平6-107715号にて提案したように、3-メタクリロキシプロピルジメチルククロシランの重合を促進させるために添加したものである。このガラス瓶を150℃の恒温油浴に入れ、静置して内容物のゲル化時間を測定した。ここで、ゲル化時間とは、内容物が流動性を失い、ゲル状物になった時間をいう。これらの結果を表1に示した。

【0013】

【比較例1～6】3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニルメチルジメチルアンモニウムクロリドの代わりに表1に記載する重合禁止剤を0.127ミリモル用いた以外は実施例1と同様にしてゲル化時間の測定を行った。それらの結果を表1に示した。

【表1】

	重合禁止剤	添加量 (mmol)	ゲル化時間 (hrs)
実施例	3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニルメチルジメチルアンモニウムクロリド	0.127	20
比較例1	3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル	//	0.25
比較例2	2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル	//	0.5
比較例3	3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンズアルデヒド	//	3
比較例4	2,6-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシメチルフェニル	//	3.5
比較例5	2,6-ジ-tert-ブチル-4-ジメチルアミノメチルフェニル	//	12.5
比較例6	ベンズルジメチルアンモニウムクロリド	//	<0.25

【0014】

【実施例2】30ミリリットルの蓋付きガラス瓶中に3-メタクリロキシプロピルジメチルクロロシラン10グラム、ジメチルクロロシラン0.5グラムおよび合成例1で得られた3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニルメチルジメチルアンモニウムクロリド0.076グラム(0.254ミリモル)を投入して混合した。次いで、塩化白金酸と1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサンの錯体からなる白金系触媒(白金金属量が3-メタクリロキシプロピルジメチルクロロシランに対して10ppmとなる量)を投入して、十分に窒素置換した後、蓋を閉めて密封した。ここで、ジメチルクロロシランと白金系触媒は、本発明者が先に特開平6-1077

15号にて提案したように、3-メタクリロキシプロピルジメチルクロロシランの重合を促進させるために添加したものである。このガラス瓶を150℃の恒温油浴に入れ、内容物のゲル化時間を測定したところ、この内容物は30時間後に流動性を失い、ゲル化した。

【0015】

【発明の効果】本発明の重合禁止剤は、アクリロキシ基含有シランまたはメタクリロキシ基含有シラン等のアクリル官能性シランの合成、精製あるいは貯蔵中においてアクリル官能性シランの重合を抑制することができ、その抑制能力は、従来知られている重合禁止剤より格段に優れているという特徴を有する。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶
C07C 215/66

識別記号 庁内整理番号
7457-4H

F I
C07C 215/66

技術表示箇所